



Obtención de los nanotubos alineados mediante irradiación de microondas

OXANA VASILIEVNA KHARISSOVA*

El área de la física denominada ciencia de los materiales, la cual es relativamente reciente, ha demostrado ser trascendental para el desarrollo científico y tecnológico de la humanidad en los tiempos modernos, puesto que aporta la materia prima de alta tecnología para las diversas áreas de las ciencias físicas y para la industria. Según sea el avance en ciencia de los materiales será el poder de innovación en las nuevas tecnologías y daremos un paso más en nuestro avance tecnológico. Por esto nuestro país debe poseer firme infraestructura y personal calificado para el desarrollo de este campo.

Recientemente, un nuevo grupo de moléculas constituidas en su totalidad por átomos de carbono ha sido objeto de interés para la comunidad científica de la ciencia de los materiales.^{1,2} El interés se debe a que toda esta nueva gama de estructuras moleculares carbonosas poseen, potencialmente, diversas aplicaciones en las áreas más importantes de la ciencia: la física de superconductores,³ la óptica moderna,⁴ la biomedicina y en la nanotecnología.⁵ En 1991, Sumio Iijima encontró que el carbono podría formar fullerenos alargados o tubos muy pequeños llamados nanotubos. Estos últimos han revolucionado la tecnología del carbono, ya que sus propiedades mecánicas son sorprendentes: son 100 veces más resistentes que el acero y seis veces más ligeros entre otros, lo que hace necesario producir-

los con determinadas dimensiones y características.⁶

Estos materiales son producidos a través de diversos métodos: a) arco eléctrico, b) pirólisis de hidrocarburos sobre metales catalizadores, c) vaporización de sustratos metal/grafito por rayo láser, entre otros.

Actualmente, el precio de este material es muy caro, lo que implica la búsqueda de métodos más económicos y eficientes. Las estructuras de los nanotubos todavía no son perfectas (alineadas) y en su caso provoca que no sea tan completa la utilización de las propiedades de este nanomaterial.

Los nanotubos (figura 1), nombre sugerido por su descubridor, Sumio Iijima, constituyen una familia de moléculas cuya estructura es la transición entre grafito y los fullerenos, y se pueden considerar como fullerenos indefinidamente alargados. Existen dos tipos de nanotubos: 1) nanotubos de carbón de multicapa (MWCNT, por sus siglas en inglés); 2) nanotubos de carbón de monocapa (SWCNT).

La diferencia se da, básicamente, en el tamaño y en el proceso de sintetización. Los nanotubos de multicapa (figura 1b) se descubrieron primero que los de monocapa, como un subproducto de la sintetización de C_{60} mediante la descarga de arco eléctrico,⁷ este método redituaba cerca de un 30 a un 50%, usando carbón puro. Sin embargo, sus

*Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, UANL
okhariss@ccr.dsi.uanl.mx

procedimientos de purificación son largos y en su parte destruye el material obtenido.

En 2002, los científicos de IBM desarrollaron una tecnología para obtener transistores basada en nanotubos, que algún día puede dar pie a nuevos chips informáticos más pequeños y más rápidos que los actuales de silicio. Para este tipo de transistores es primordial tener nanotubos alineados sin defectos estructurales.

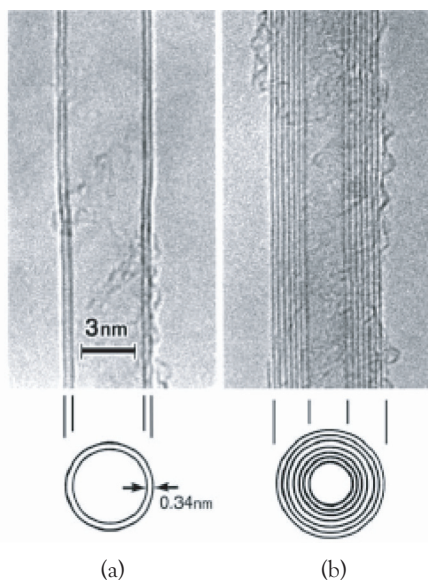


Fig. 1. Modelo de nanotubo (a) de monocapa; (b) nanotubo de multicapa.

Según los resultados, este material es muy útil en el futuro de la electrónica, la medicina y otros campos. Hasta enero de 2004 se publicaron 1189 artículos sobre la producción de los nanotubos, pero el precio de 1 gramo todavía es alto (hasta 900 dólares). Por esta razón, el objetivo principal, por ahora, es obtener los nanotubos por el método más eficiente, rápido y con las estructuras perfectas (alineadas). Esto permitirá que las propiedades de los nanotubos se utilicen con más eficiencia.

El objetivo principal fue proponer un método para la sintetización de los nanotubos alineados de carbono que sea más rápido, económico y eficiente al compararlo con los métodos anteriores y analizar los nanotubos de carbono procesados por el método de irradiación de microondas económico, haciendo uso de microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía de electrónica de transmi-

sión (MET) y microscopía de fuerza atómica (MFA).

Pero este método no fue muy usado para la producción de nanotubos. Al utilizar microondas para tal objetivo se da la ventaja, a primera instancia, de que no hay contacto físico entre la muestra y la fuente de calor. También se tiene, *a priori*, que sería un buen método que destaque por su limpieza sobre sus predecesores, así como por su sencillez para ponerse en práctica.

Este método se propone como una alternativa más económica para la producción de alineados nanotubos de carbón. Básicamente consiste en calentar una muestra de ferroceno de polvo, con una pureza a 98%, en un horno de microondas convencional, de 1300 watts de potencia y a 2.45 GHz.

El ferroceno no requiere tratamiento previo para su calentamiento por microondas, ya que absorbe las microondas desde los primeros segundos de calentamiento.

En nuestro trabajo se investigó el material de ferroceno (figura 2). En 1951, el ferroceno se preparó por primera vez. Se encontró que era extraordinariamente estable, y su estructura y enlaces desafiaron las uniones convencionales. La estructura del sándwich del ferroceno se confirmó, por medio de cristalografía de rayos X, en 1954. Los usos y aplicaciones del ferroceno son múltiples; podemos señalar los siguientes:

a) Como catalizador en combustibles aeronáuticos: mejorando la velocidad de combustión de 1 a 4 veces, y bajando la temperatura de los tubos de escape.

b) Asimismo, como aditivo a gasolinas, para conseguir que sean antidetonantes, en lugar de otros compuestos de plomo.

c) Añadido al combustible, elimina humos, reduciendo contaminaciones y consumos; sin dejar depósito alguno.

d) Como catalizador en la síntesis del amoníaco, en condiciones moderadas.

e) En la fabricación de polímeros es un agente protector y estabilizador frente al calor o los ultravioletas.

f) Se utiliza en materiales fotosensibles: sustituye a la plata en películas, en copistería y en impresiones con alta resolución

g) Se utiliza como ingrediente médico en prepa-

raciones anticáncer y antibióticas. Concretamente en la síntesis enantioselectiva de acetales óptimamente activos.

h) Utilizado en producción de fertilizantes.

i) En investigaciones recientes sobre células solares más eficientes: uniendo una molécula de ferroceno a la pared de uno de cada cien nanotubos de carbón.

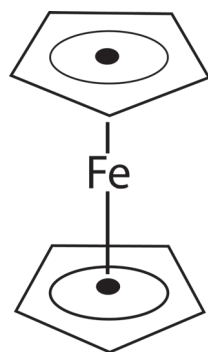


Fig. 2. Esquema de ferroceno.

Desarrollo experimental

La obtención de nanotubos se llevó a cabo en un horno de microondas tipo doméstico como reactor, con una potencia de salida de 1300 watts y una frecuencia de onda de 2.45 GHz. La acción de las microondas permite el calentamiento de la muestra (ferroceno como materia prima) sin contacto directo con la fuente de energía. El control del proceso se logra variando la potencia de las microondas y el tiempo de calentamiento, el cual abarcó 30 minutos.

Las muestras de materia prima consistieron en polvo de ferroceno con una pureza de 98%. Se utilizaron portamuestras de vidrio de cuarzo, ya que este material cerámico permite el calentamiento hasta el punto de producción de nanotubos, alrededor de los 1200°C; además, funciona conforme las expectativas, como superficie depositadora de nanotubos.

El calentamiento en vacío se realizó con ampollas de cuarzo, las cuales se prepararon con 100 mg de ferroceno, y posteriormente se les extrajo el aire con

una bomba de vacío de 250 watts, dejando una presión interna de 10^{-4} Torr. No se incluyó la presencia de catalizador.

El resumen de los experimentos se muestra en la tabla I, la cual muestra además las condiciones de los mismos.

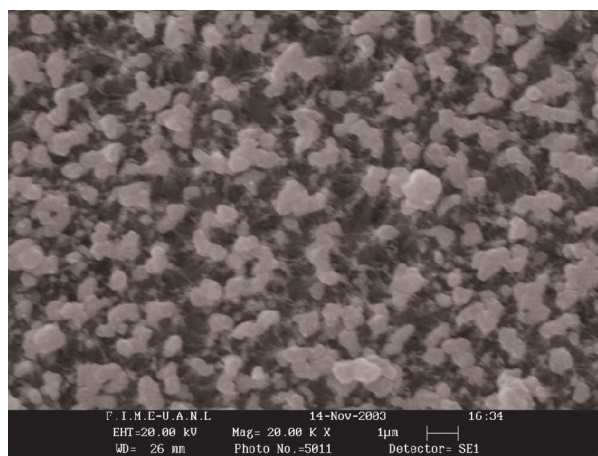
Tabla I: Condiciones de las pruebas de calentamiento.

No. de Muestra	Tiempo de calentamiento (min)	Condiciones del experimento
1	15	Sin catalizador en vacío
2	20	Sin catalizador en vacío
3	30	Sin catalizador en vacío

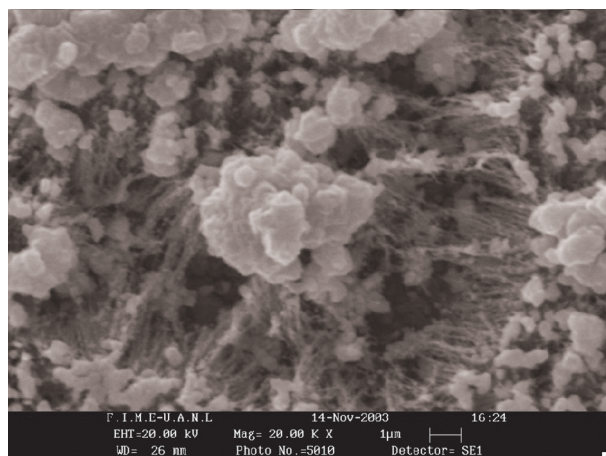
Resultados

En la siguiente observación por microscopía electrónica de barrido (figura 3), en la cual inclinaron con unas pinzas las nanopartículas (figura 3b) para mejor observación, se aprecia el crecimiento y alineación de los nanotubos.

¿Cómo se forman los nanotubos de carbón (CNTs)?, en general, no se sabe exactamente. El mecanismo de crecimiento todavía es un asunto de controversia, ya que más de un mecanismo podría estar operando durante la formación de CNTs.



(a)



(b)

Fig. 3. Imagen de microscopía electrónica de barrido demuestra la presencia de los nanotubos alineados

Uno de los mecanismos conocidos está formado por tres pasos. Primero un precursor a la formación de nanotubos y fulerenos, C_2 , se forma en la superficie de la partícula catalizadora metálica (figura 4). Desde esta partícula de carburo meta estable, una especie de vara de carbón se forma rápidamente, en consecuencia, hay una lenta grafitización de esta pared.

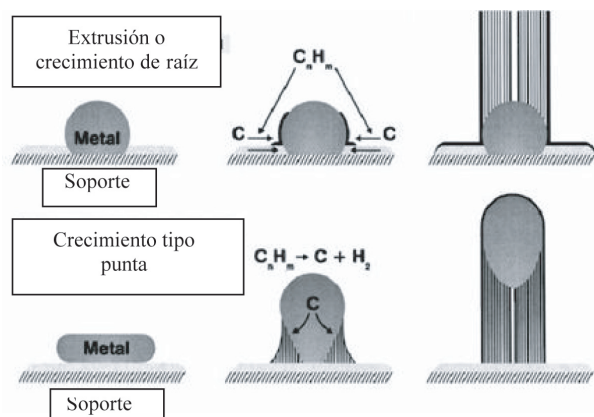
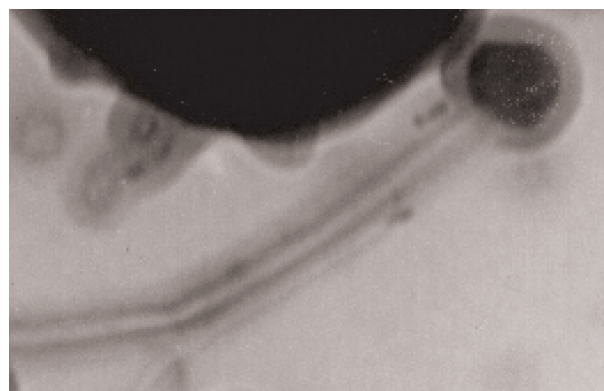


Fig. 4. Dos diferentes tipos de crecimiento de los nanotubos.

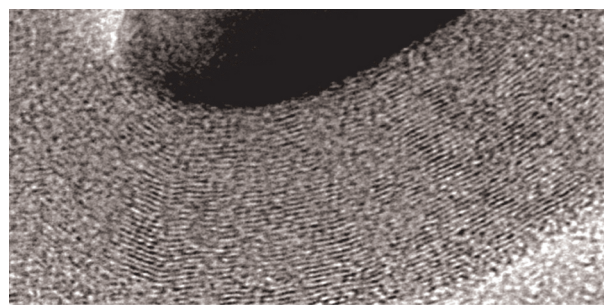
Otra teoría postula que las partículas de metal catalizadoras flotan o se apoyan sobre el grafito u otro sustrato. Se presume que las partículas del catalizador son esféricas o con forma de pera, en el caso de que sean depositadas a la mitad de la superficie. El carbón se difunde a lo largo del gradiente de concentración y se precipita en la mitad opues-

ta, alrededor y debajo del diámetro bisecado. Sin embargo, esto no precipita desde el ápice del hemisferio que responde del centro sin la sustancia que es característica de estos filamentos. En la figura 5 se muestran imágenes obtenidas en TEM de los nanotubos procesados a partir del ferroceno.

En la figura 5a se muestra la terminación de la punta con el material adentro, y se ve perfectamente que los nanotubos son de multicapa.



(a)



(b)

Fig. 5. Imagen de nanotubos hecha por microscopía electrónica de transmisión: (a) 255,000X aumentos y (b) 400,000X).

Para los compuestos metálicos, los filamentos pueden formar otros por "expulsión", también conocido como el crecimiento de punta (figura 5), en que el nanotubo crece más desde las partículas del metal que permanecen adjuntas al sustrato, es decir, las partículas destacan y se mueven a la cabeza del crecimiento de los nanotubos, llamadas "punta de crecimiento". Por lo que en el experimento se observó que para el ferroceno, el crecimiento encontrado de los nanotubos es del tipo crecimiento punta, ya que las partículas del catalizador (hierro) se encuentran en la parte superior del nanotubo como

se muestra en la figura 5.

Como se mostró antes, el ferroceno tiene el hierro en su estructura, el cual, como en este caso, empieza a ser el catalizador y facilita el proceso del crecimiento de los nanotubos alineados. Este método, al compararlo con otros, es muy económico y fácil.

Los nanotubos observados en la figura 5b por microscopía electrónica de transmisión son del tipo de multicapa y con un diámetro hasta 100nm. Éstos no tienen defectos estructurales y heterouniones, lo que mejora sus propiedades eléctricas. La presencia del hierro dentro del tubo permite el uso de estas partículas en bases de datos de las computadoras.

Para entender mejor la estructura de los nanotubos obtenidos mediante irradiación de microondas de ferroceno se empleó la microscopía de fuerza atómica. Analizando las muestras obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica, se observó el diámetro del canal de los nanotubos (figura 6). El diámetro de canal se encuentra en los rangos 5-8nm. El diámetro más común es 7nm.

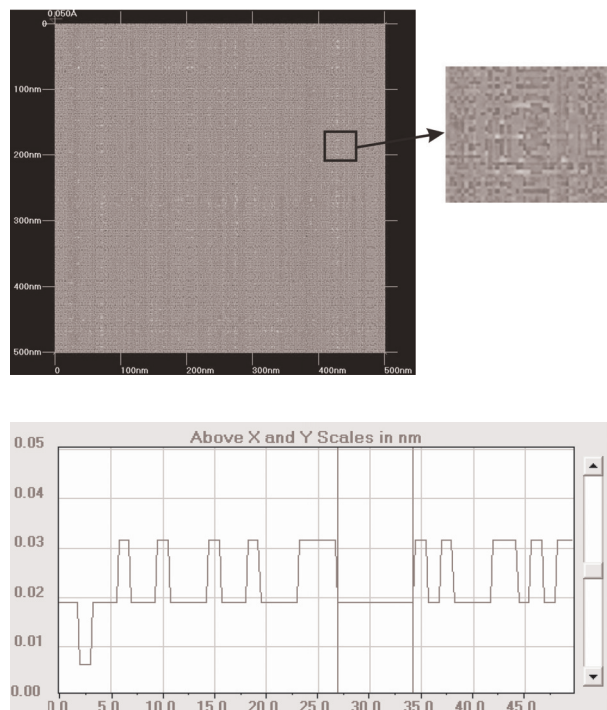


Fig. 6. Imagen de microscopía de fuerza atómica con la medición del diámetro del canal de los nanotubos.

Analizando las capas de los nanotubos y los espacios entre ellos por microscopía de fuerza atómica, se observó que el crecimiento de las partículas está bien estructurado, es decir, con este método, hemos encontrado que las partículas crecen alineadas y con espacio entre las capas de 1nm hasta 3.4nm (figura 7). El tamaño de la capa varía entre 0.92 nm hasta 1.0nm (figura 8).

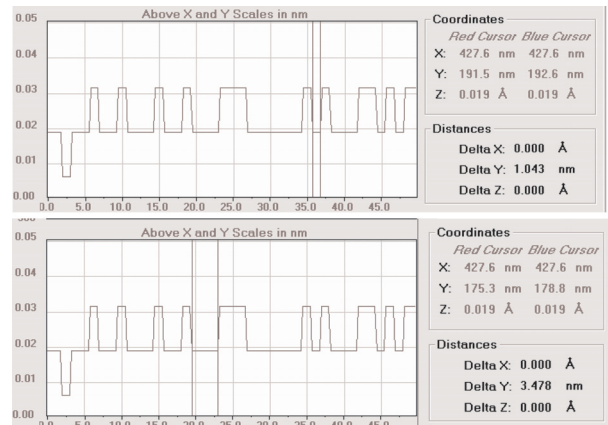


Fig. 7 Mediciones hechas por microscopía de fuerza atómica de espacio entre las capas.

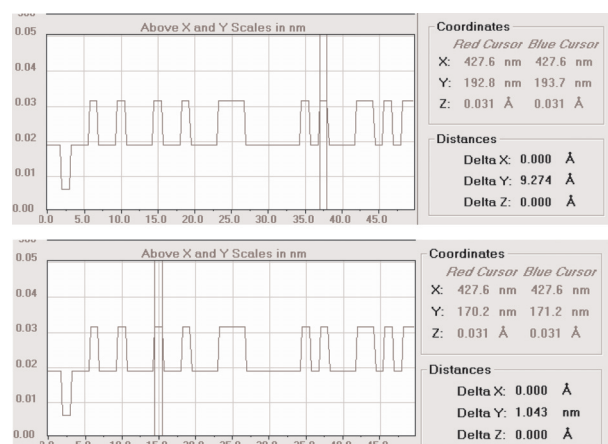


Fig. 8. Mediciones del tamaño de la capa de los nanotubos.

Conclusiones

Con el método de irradiación de microondas se obtienen nanotubos de carbón. En vacío se incrementó hasta en un 90% la presencia de nanotubos.

Los tamaños de nanotubos obtenidos dependen del tiempo de calentamiento. Calentando el

ferroceno mediante microondas durante 30 minutos y condensando el vapor sobre superficie de cuarzo se obtienen nanopartículas alineados de diámetro entre 60nm y 100nm.

Las nanopartículas están formadas por varias capas; esto permite verificar por este método de calentamiento que se producen nanotubos de carbono de multicapa.

El tamaño del canal de los nanotubos obtenidos por vaporización de ferroceno calentado por irradiación de microondas varía entre 5-8nm, y el tamaño más común es de 7nm.

El crecimiento de los nanotubos está bien estructurado, es decir, con este método se ha encontrado que éstos crecen alineados y con espacio entre las capas de 1nm hasta 3.4nm. El tamaño de la capa es de 0.9 nm hasta 1nm.

Los nanotubos tienen dentro la partícula de hierro, que en su caso permitirá el uso de éstos en bases de datos para las computadoras.

Resumen

La vida en sociedad requiere de comodidades y optimización de espacio, tiempo y procesos, y la nanotecnología brinda esa optimización y la creencia de que todo aquello que en un momento llegamos a pensar que era imposible, lo podremos ver. En la presente investigación se muestran algunas de las posibles aplicaciones de nanotubos en la industria y algunas incluso en la vida diaria. El objetivo de este trabajo es aplicar la irradiación de microondas para obtener nanotubos alineados y utilizar los materiales económicos para mejorar el proceso de crecimiento de alineados nanotubos a menor precio. Caracterizar los nanopartículas obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía de electrónica de transmisión (MET) y microscopía de fuerza atómica (MFA), para luego analizar las imágenes obtenidas y determinar las dimensiones de las partículas producidas mediante estos métodos.

Palabras clave. Ciencia de los materiales, Nanotubos, Microscopía electrónica, Nanopartículas, Irradiación de microondas.

Abstract

Life in society requires a series of comforts and optimization of space, time, and processes. Nanotechnology offers that optimization and the belief that everything which was once thought to be impossible can now be seen. In the present investigation, we demonstrate some of the possible applications of nanotubes in the industry and some in the daily life. The objective of this work is to apply the irradiation of microwaves to obtain aligned nanotubes and to use the economic materials to improve the aligned process of growth of nanotubes at a lower price. Another objective is to characterize nanoparticles obtained by means of scanning electronic microscope (SEM), transmission electronic microscope (TEM), and atomic force microscope (AFM), in order to analyze the obtained images and to determine the dimensions of particles produced by means of these methods.

Keywords. Science of the materials, Nanotubes, Electronic microscopy, Nanoparticles, Irradiation of microwaves.

Referencias

1. http://europa.eu.int/comm/research/leaflets/nanotechnology/page_52_es.htm
2. Crandall, Nanotechnology: Molecular speculations on Global Abundance" MIT Press, Cambridge, Massachusetts, London, 2000.
3. C. Dekker, Physics Today, (1999), 22.
4. J.Chen, M.A.hamon, H.hu, Y.Chen, A.M. Rao, P.C.Ekklund, R.C.haddon, Science, 282, (1998), 95.
5. E.Nagao, H. Nishijima, S. Akita, Y. Nakayama, J.A. Dvorak, J. Electron Microscopy, 49 (2000) 453
6. S. Iijima, Nature, (London) 354-356, 56 (1991).
7. www.research.ibm.com/resources/news/20010425_Carbon_Nanotubes.html

*Recibido: 15 de abril de 2007
Aceptado: 15 de mayo de 2007*